

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09D 133/14, 5/03, 5/02 // (C09D 133/14, 161:32)</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/15725</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05891</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 11. August 1999 (11.08.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 41 408.0 10. September 1998 (10.09.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): OTT, Günther [DE/DE]; Von-Holte-Strasse 101a, D-48167 Münster (DE). WOLTERING, Joachim [DE/DE]; Althausweg 121, D-48159 Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, D-48308 Senden (DE). WONNEMANN, Heinrich [DE/DE]; Paul-Gerhardt-Weg 1, D-48291 Telgte (DE). SCHWARTE, Stephan [DE/DE]; Kupfergraben 13, D-48282 Emsdetten (DE).</p> <p>(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, D-40878 Ratingen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: POWDER CLEAR VARNISH AND AQUEOUS POWDER CLEAR VARNISH SLURRY</p> <p>(54) Bezeichnung: PULVERKLARLACK UND WÄSSRIGE PULVERKLARLACK-SLURRY</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel powder clear varnish and novel powder clear varnish slurries consisting of: a) at least one epoxide-containing binder containing, in relation to the binder, 0.5 to 40 % by weight of a polymerized monomer containing glycidyl groups and b) at least one tris(alkoxycarbonylamino)triazine and at least one polycarboxylic acid, especially a straight-chained dicarboxylic acid and/or a carboxy-functional polyester as crosslinking agent or, alternatively, a) at least one tris(alkoxycarbonylamino)triazine and at least one oligomeric or polymeric epoxide-containing crosslinking agent containing, in relation to the crosslinking agent, 0.5 to 40 % by weight of a polymerized monomer containing glycidyl groups and/or low molecular epoxide-containing crosslinking agent and b) at least one polymer containing carboxyl groups as binder, wherein both variants contain at least one polyol c).</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Neue Pulverklarlacke und neue Pulverklarlack-Slurries, enthaltend a) mindestens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Bindemittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und b) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere eine geradkettige Dicarbonsäure, und/oder einen carboxyfunktionalen Polyester als Vernetzungsmittel oder, alternativ, a) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens ein oligomeres oder polymeres epoxidhaltiges Vernetzungsmittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Vernetzungsmittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und/oder ein niedermolekulares epoxidhaltiges Vernetzungsmittel und b) mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Polymer als Bindemittel, wobei beide Varianten mindestens ein Polyol c) enthalten.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereiniges Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IJ	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänen		
CU	Kuba	LC	St Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Pulverklarlack und wässrige Pulverklarlack-Slurry

Die vorliegende Erfindung betrifft einen neuen Pulverklarlack und einer neue
5 wässrige Pulverklarlack-Dispersion, welche sich insbesondere als Überzug für
Automobilkarosserien eignet, welche mit Wasserbasislacken beschichtet sind.

Für die Beschichtung von Automobilkarosserien werden heute vorzugsweise
Flüssiglacke, d. h. Spritzlacke, verwendet. Diese verursachen zahlreiche
10 Umweltprobleme aufgrund ihres Lösemittelgehaltes. Dies gilt auch für die Fälle
der Verwendung von Wasserlacken, weil diese noch immer gewisse Mengen an
organischen Lösemitteln enthalten.

Aus diesem Grunde sind in den letzten Jahren vermehrte Anstrengungen
15 unternommen worden, für die Beschichtung Pulverlacke zu verwenden. Die
Ergebnisse sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, insbesondere zeigen
Pulverklarlacke noch Schwächen hinsichtlich der Chemikalienbeständigkeit und
der Vergilbung. Epoxy/Carboxy-vernetzte Pulverklarlacke zeigen eine deutlich
schlechtere Anätzbeständigkeit gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure.

20 Viele Entwicklungen haben inzwischen das Ziel, Pulverklarlacke in Form
wässriger Dispersion zu entwickeln, welche sich mit Flüssiglacktechnologien
verarbeiten lassen. Aus der Patentschrift US-A-4,268,542 ist beispielsweise ein
Verfahren bekannt, bei dem eine Pulverlack-Dispersion auf Basis von
25 Acrylatharzen verwendet wird, welche sich für die Beschichtung von
Automobilen eignet. Hierbei wird zunächst eine herkömmliche Pulverschicht auf
die Karosserie aufgetragen, wonach man die Pulverlack-Dispersion als Klarlack
appliziert. Bei dieser Pulverklarlack-Dispersion, welche von der Fachwelt auch
als Pulverslurry oder Pulverklarlack-Slurry bezeichnet wird, werden ionische
30 Verdicker verwendet, welche zu einer relativ hohen Empfindlichkeit der
applizierten Klarlackschicht gegen Feuchtigkeit, insbesondere gegen

Schwitzwasser, führen. Zudem muß mit hohen Einbrenntemperaturen von über 160 °C gearbeitet werden.

Aus der DE-A-196 13 547 ist eine wässrige Pulverklarlack-Slurry bekannt, welche

5 die genannten Anforderungen erfüllt. Sie zeigt jedoch nach ihrer Applikation und Vernetzung ebenso wie die bisher bekannten festen Pulverklarlacke eine geringe Anätzbeständigkeit gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure. Außerdem neigt der hiermit hergestellte Klarlack zur Vergilbung.

10 Ein weiterer Nachteil von Klarlacken, welche aus den herkömmlichen Pulverklarlack-Slurries hergestellt worden sind, ist ihre Neigung zur Delamination, wenn bestimmte Wasserbasislacke verwendet werden. Diese Delamination kann sich bereits bei einem Wechsel in der Farbe der Wasserbasislacke bemerkbar machen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen neuen Pulverklarlack und eine neue Pulverklarlack-Slurry zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern welche eine deutlich bessere Anätzbeständigkeit und eine reduzierte Neigung zur Vergilbung nach der

20 Vernetzung zeigen. Außerdem soll der Klarlack, welcher mit Hilfe der neuen Pulverklarlack-Slurry hergestellt worden ist, auf allen gängigen Wasserbasislacken fest haften und nicht zur Delamination neigen.

Demgemäß wurden der neue Pulverklarlack und die neue Pulverklarlack-Slurry

25 gefunden, welche

a) mindestens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Bindemittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und

5 b) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere eine geradkettige Dicarbonsäure, und/oder einen carboxyfunktionellen Polyester als Vernetzungsmittel

10 5 oder alternativ

10 a) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens ein oligomeres oder polymeres epoxidhaltiges Vernetzungsmittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Vernetzungsmittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und/oder ein niedermolekulares epoxidhaltiges Vernetzungsmittel und

15 b) mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Polymer als Bindemittel

15 15 enthalten, wobei beide Varianten

20 c) mindestens ein Polyol enthalten.

20 Im folgenden wird der neue Pulverklarlack und die neue Pulverklarlack-Slurry als erfindungsgemäßer Pulverklarlack und als erfindungsgemäße Slurry bezeichnet.

25 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß der erfindungsgemäße Pulverklarlack und die erfindungsgemäße Slurry die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen würden. Insbesondere war es überraschend, daß die Klarlacke, welche mit Hilfe der erfindungsgemäßen Slurry hergestellt werden, auf allen Arten von Wasserbasislacken fest haften und auch bei Änderungen der Rezepturen nicht mehr delaminieren.

30 30 Die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Pulverklalacks und der erfindungsgemäßen Pulverslurry kann breit variiieren und dem jeweiligen

Verwendungszweck optimal angepaßt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn der erfindungsgemäße Pulverklarlack und die erfindungsgemäße Slurry, bezogen auf den jeweiligen Festkörper, die erfindungswesentlichen Bestandteile a), b) und c) in den folgenden Mengen:

5

a) 55 bis 80, besonders bevorzugt 60 bis 78 und insbesondere 62 bis 75 Gew.-%,

b) 14 bis 30, besonders bevorzugt 17 bis 25 und insbesondere 18 bis 23

10 Gew.-% sowie

c) 2 bis 22, besonders bevorzugt 4 bis 20 und insbesondere 6 bis 18 Gew.-%

enthalten.

15

Als epoxyfunktionelles Bindemittel a) für den erfindungsgemäßen Pulverklarlack oder die erfindungsgemäße Slurry sind beispielsweise epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze geeignet, welche durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Epoxidgruppe in

20 Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Epoxidgruppe im Molekül enthält, herstellbar sind, wobei mindestens eines der Monomere ein Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ist. Derartige epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharze sind beispielsweise aus den Patentschriften EP-A-0 299 420, DE-B-22 14 650, DE-B-27 49 576, US-A-25 4,091,048 oder US-A-3,781,379 bekannt.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Monomere, welche keine Epoxidgruppe im Molekül enthalten, sind Alkylester der Acryl- und Methacrylsäure, insbesondere Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat,

30 Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, sekundär-Butylacrylat, sekundär-Butylmethacrylat, tert.-Butylacrylat, tert.-Butylmethacrylat,

Neopentylacrylat, Neopentylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat; Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, insbesondere Acrylamid und Methacrylsäureamid; vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol, Methylstyrol oder Vinyltoluol; die Nitrile der Acrylsäure und

5 Methacrylsäure; Vinyl- und Vinylidenhalogenide, insbesondere Vinylchlorid oder Vinylidenfluorid; Vinylester, insbesondere Vinylacetat und Vinylpropionat; Vinylether, insbesondere n-Butylvinylether; oder hydroxylgruppenhaltige Monomere, insbesondere Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat oder 4-

10 Hydroxybutylmethacrylat.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender epoxyfunktioneller Monomerer sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat oder Allylglycidylether.

15 Das epoxidgruppenhaltige Polyacrylatharz weist üblicherweise ein Epoxidäquivalentgewicht von 400 bis 2500, vorzugsweise 420 bis 700, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von 2000 bis 20000, vorzugsweise 3000 bis 10000, und eine Glasübergangstemperatur Tg von 30 bis

20 80, vorzugsweise 40 bis 70, besonders bevorzugt 40 bis 60 und insbesondere 48 bis 52 °C (gemessen mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC)) auf.

Die Herstellung des epoxidgruppenhaltigen Polyacrylatharzes weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten

25 Polymerisationsmethoden.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfundungsgemäßen Pulverlacks und der erfundungsgemäßen Slurry ist das Vernetzungsmittel a) oder b).

30 Erfundungsgemäß werden mindestens zwei unterschiedliche Vernetzungsmittel a) oder b) angewandt.

Hierbei handelt es sich bei dem ersten Vernetzungsmittel b) um Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und deren Derivate. Beispiele geeigneter Tris(alkoxycarbonylamino)triazine werden in den Patentschriften US-A-5,4939,213, US-A-5,084,541 oder der EP-A-0 624 577 beschrieben. Insbesondere werden die Tris(methoxi-, Tris(butoxi- und/oder Tris(2-ethylhexoxicarbonylamino)triazine verwendet.

Erfnungsgemäß bevorzugt sind die Methyl-Butyl-Mischester, die Butyl-2-Ethylhexyl-Mischester und die Butylester. Diese haben gegenüber dem reinen Methylester den Vorzug der besseren Löslichkeit in Polymerschmelzen.

Die Tris(alkoxycarbonylamino)triazine und deren Derivate können auch im Gemisch mit herkömmlichen Vernetzungsmitteln verwendet werden. Hierfür kommen vor allem Polyisocyanate in Betracht, welche von den Tris(alkoxycarbonylamino)triazinen verschieden sind. Ebenso sind Aminoplastharze, beispielsweise Melaminharze, verwendbar. Hierbei kann jedes für transparente Decklacke oder Klarlacke geeignete Aminoplastharz oder eine Mischung aus solchen Aminoplastharzen verwendet werden.

Derartige Harze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

Bei dem zweiten Vernetzungsmittel b) handelt es sich um Carbonsäuren, insbesondere gesättigte, geradkettige, aliphatische Dicarbonsäuren mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen im Molekül. An ihrer Stelle oder zusätzlich zu ihnen können auch carboxyfunktionelle Polyester verwendet werden. Ganz besonders bevorzugt wird Dodecan-1,12-dicarbonsäure verwendet.

Um die Eigenschaften der erfundungsgemäßen Pulverlacke und Slurries zu modifizieren, können noch andere Carboxylgruppen enthaltende

Vernetzungsmittel in untergeordneten Mengen verwendet werden. Beispiele geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel dieser Art sind gesättigte verzweigte oder ungesättigte geradkettige Di- und Polycarbonsäuren sowie die nachstehend als Bindemittel b) im Detail beschriebenen Polymere mit Carboxylgruppen.

5

Erfnungsgemäß können die erfundungsgemäßen Pulverklarlacke und Slurries in einer zweiten Variante ein epoxyfunktionelles Vernetzungsmittel a) und ein Carboxylgruppen enthaltendes Bindemittel b) enthalten.

10 Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender Carboxylgruppen enthaltender Bindemittel b) sind beispielsweise Polyacrylatharze, welche durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Säuregruppe im Molekül enthält, mit mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer, das keine Säuregruppen im Molekül enthält,
15 hergestellt werden.

Beispiele gut geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender, Carboxylgruppen enthaltender Bindemittel b) sind die nachstehend unter der Ziffer 1. sowie den Ziffern 1.1 bis 1.4 beschriebenen Polyacrylate und Polymethacrylate mit einem
20 Gehalt an einpolymerisierter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure > 0 Gew.-%.

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender oligomerer und polymerer epoxyfunktioneller Vernetzungsmittel a) sind die vorstehend beschriebenen epoxidgruppenhaltigen Bindemittel a).

25

Beispiele geeigneter erfundungsgemäß zu verwendender niedermolekularer epoxyfunktioneller Vernetzungsmittel a) sind niedermolekulare, mindestens zwei Glycidylgruppen enthaltende Verbindungen, insbesondere Pentaerythrit-tetraglycidylether oder Triglycidylisocyanurat.

30

Das epoxidgruppenhaltige Bindemittel a) und das Carboxylgruppen enthaltende

Vernetzungsmittel b) der ersten erfindungsgemäßen Variante bzw. das

Carboxylgruppen enthaltende Bindemittel b) und das epoxyfunktionelle

Vernetzungsmittel a) der zweiten erfindungsgemäßen Variante werden im

5 allgemeinen in einem solchen Verhältnis eingesetzt, daß pro Äquivalent

Epoxidgruppen 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,75 bis 1,25 Äquivalente

Carboxylgruppen vorliegen. Die Menge der vorliegenden Carboxylgruppen kann

in einfacher Weise durch Titration mit einer alkoholischen KOH-Lösung ermittelt

werden.

10

Erfindungsgemäß enthält das epoxyfunktionelle Bindemittel a) oder das

oligomere oder polymere epoxyfunktionelle Vernetzungsmittel a)

vinylaromatische Verbindungen wie Styrol einpolymerisiert. Um die Gefahr der

Rißbildung bei der Bewitterung zu begrenzen, liegt der Gehalt indes nicht über 35

15 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel a) oder das Vernetzungsmittel a).

Bevorzugt werden 10 bis 25 Gew.-% einpolymerisiert.

Der weitere wesentliche Bestandteil des erfindungsgemäßen Pulverklarlacks und
der erfindungsgemäßen Slurry ist mindestens ein Polyol c).

20

Als erfindungsgemäß zu verwendende Polyole c) kommen alle niedermolekularen

Verbindungen, Oligomere und Polymere in Betracht, welche mindestens zwei,

vorzugsweise mindestens drei primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppen

aufweisen und den festen Zustand des erfindungsgemäßen Pulverlacks und der

25 erfindungsgemäßen Slurry nicht zerstören.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender Oligomere und Polymere

c) sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder

statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate, Polyester, Polyurethane, acrylierte

30 Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether,

(Meth)Acrylatdiole, Polyharnstoffe oder oligomere Polyole.

Werden diese Oligomere und Polymere als Polyole c) verwendet, enthalten sie vorzugsweise keine Carboxylgruppen.

5 Diese Oligomere und Polymere sind dem Fachmann bekannt, und zahlreiche geeignete Verbindungen sind am Markt erhältlich.

Von diesen Oligomeren und Polymeren c) sind die Polyacrylate, die Polyester und/oder die acrylierten Polyurethane von Vorteil und werden deshalb bevorzugt 10 verwendet.

Beispiele für besonders bevorzugte erfindungsgemäß zu verwendende Oligomere und Polymere c) sind

15 1. Polyacrylate mit einer Hydroxylzahl von 40 bis 240, vorzugsweise 60 bis 210, insbesondere 100 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35, Glasübergangstemperaturen von -35 bis + 85 °C und zahlenmittlere Molekulargewichte M_n von 1500 bis 300.000.

20 Die Glasübergangstemperatur der Polyacrylate wird bekanntermaßen durch Art und Menge der eingesetzten Monomere bestimmt. Die Auswahl der Monomeren kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel V getroffen werden, nach welcher die Glasübergangstemperaturen näherungsweise berechnet werden können.

25

$$\begin{aligned} n &= x \\ \frac{1}{T_g} &= \sum W_n / T_{g_n} \quad ; \quad \sum W_n = 1 \quad (V) \\ n &= 1 \end{aligned}$$

30 T_g = Glasübergangstemperatur des Polyacrylatharzes
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

T_{g_n} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten
Monomer
x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

5

Maßnahmen zur Steuerung des Molekulargewichts (z. B. Auswahl
entsprechender Polymerisationinitiatoren, Verwendung von
Kettenübertragungsmitteln oder spezieller Verfahren der Polymerisation
usw.) gehören zum Fachwissen und müssen hier nicht näher erläutert

10

werden.

1.1 Besonders bevorzugte Polyacrylate sind herstellbar indem (a1) 10 bis 92,
vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylats
mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder
15 Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a2) 8 bis 60,
vorzugsweise 12,5 bis 50,0 Gew.-%, eines Hydroxyalkylacrylats oder
eines Hydroxyalkylmethacrylats mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im
Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a3) 0 bis 5,
vorzugsweise 0,7 bis 3 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder
20 Mischungen aus diesen Monomeren und (a4) 0 bis 50, vorzugsweise bis zu
30 Gew.-%, von von (a1), (a2) und (a3) verschiedenen, mit (a1), (a2) und
(a3) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder
Mischungen aus solchen Monomeren zu Polyacrylaten der vorstehend
angegebenen Spezifikation polymerisiert werden.

25

Beispiele geeigneter (a1)-Komponenten sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-
Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl- oder 2-
Ethylhexylacrylat oder -methacrylat sowie Cyclohexyl-, tert.-
Butylcyclohexyl- oder Isobornylacrylat oder -methacrylat.

30

Beispiele geeigneter (a2)-Komponenten sind Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutyl- oder Hydroxymethylcyclohexylacrylat oder -methacrylat oder Addukte von (Meth)Acrylsäure und Epoxiden wie Versaticsäure^R-glycidylester.

5

Beispiele geeigneter (a4)-Komponenten sind Vinylaromaten wie Styrol, Vinyltoluol, alpha- Methylstyrol, alpha-Ethylstyrol, kernsubstituierte Diethylstyrole, Isopropylstyrol, Butylstyrol und Methoxystyrole; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether oder Isobutylvinylether; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; oder Allylether wie Trimethylolpropanmono-, -di- oder -triallylether oder ethoxilierter oder propoxilierter Allylalkohol.

10

15 1.2 Weitere Beispiele besonders bevorzugter Polyacrylate werden in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 767 185 und den amerikanischen Patentschriften US-A- 5 480 493, 5 475 073 oder 5 534 598 beschrieben.

20

1.3 Weitere Beispiele besonders bevorzugter Polyacrylate werden unter der Marke Joncrys^R vertrieben, wie etwa Joncrys^R SCX 912 und 922,5.

25

1.4 Weitere Beispiele für besonders bevorzugte Polyacrylate sind solche, welche erhältlich sind, indem (a1) 10 bis 51 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 41 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder -methacrylat oder eine Mischung hiervon, insbesondere aber 4-Hydroxy-n-butylacrylat, (a2) 0 bis 36 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, eines von (a1) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure oder eines Gemisches hiervon, (a3) 28 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, eines von (a1) und (a2) verschiedenen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens vier Kohlenstoffatomen im Alkoholrest oder eines Gemisches

30

solcher Monomeren, (a4) 0 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus solchen Säuren und (a5) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, eines von (a1), (a3) und (a4) verschiedenen ungesättigten Monomeren oder einer Mischung aus solchen Monomeren zu einem Polyacrylat mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, vorzugsweise von 100 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1500 bis 10000 polymerisiert werden, wobei die Zusammensetzung der Komponente (a3) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation dieser Komponente (a3) ein Polymethacrylat einer Glasübergangstemperatur von + 10 bis + 100 °C, vorzugsweise von + 20 bis + 60 °C, erhalten wird.

Beispiele geeigneter Komponenten (a2) sind Hydroxialkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat, wobei die Wahl so zu treffen ist, daß bei alleiniger Polymerisation dieser Komponente (a2) ein Polyacrylat einer Glasübergangstemperatur von 0 bis + 80 °C, vorzugsweise von + 20 bis + 60 °C erhalten wird.

Beispiele geeigneter Komponenten (a3) sind aliphatische Ester der Methacrylsäure mit vier bis 20 Kohlenstoffatomen in Alkoholrest wie n-Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat; oder cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure wegen Cyclohexylmethacrylat.

Beispiele geeigneter Komponenten (a4) sind Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Beispiele geeigneter Komponenten (a5) sind vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, alpha-Alkylstyrol oder Vinyltoluol; Amide

der Acrylsäure und Methacrylsäure wie Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Acrylsäure und Methacrylsäure; Vinylether oder Vinylester, wobei die Zusammensetzung dieser Komponente (a5) vorzugsweise so zutreffend ist, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponenten (a5) ein Polyacrylat mit einer Glasübergangstemperatur von + 70 bis + 120 °C, insbesondere von + 80 bis + 100 °C resultiert.

5 1.5 Die Herstellung dieser Polyacrylate ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der 10 organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben.

15 2. Polyesterharze, welche herstellbar sind, indem (a1) mindestens eine aliphatische oder cycloaliphatische Polycarbonsäure, (a2) mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyol mit mehr als zwei 20 Hydroxylgruppen im Molekül, (a3) mindestens ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Diol und (a4) mindestens eine aliphatische, lineare oder verzweigte gesättigte Monocarbonsäure in einem molaren Verhältnis von (a1) : (a2) : (a3) : (a4) = 1,0 : 0,2 bis 1,3 : 0,0 bis 1,1 : 0,0 bis 1,4, vorzugsweise 1,0 : 0,5 bis 1,2 : 0,0 bis 0,6 : 0,2 bis 0,9 zu einem Polyester 25 oder Alkydharz umgesetzt werden.

Beispiele geeigneter Komponenten (a1) sind Hexahydrophthalsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, 25 Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure.

Beispiele geeigneter Komponenten (a2) sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Triethylolethan und Glycerin.

Beispiele geeigneter Komponenten (a3) sind Ethylenglykol,
Diethylenglykol, Propylenglykol, Neopentylglykol, 2-Methyl-2-
propylpropandiol-1,3, 2-Methyl-2-butylpropandiol-1,3, 2,2,4-
Trimethylpentandiol-1,5, 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6, Hydroxy-
5 pivalinsäureneopentylglykolester oder Dimethylolcyclohexan.

Beispiele geeigneter Komponenten (a4) sind 2-Ethylenhexansäure,
10 Laurinsäure, Isooctansäure, Isononansäure oder
Monocarbonsäuremischungen, welche aus Kokosfett oder Palmkernfett
gewonnen werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten Polyester
und Alkydharze ist allgemein bekannt und wird beispielsweise in dem
Standardwerk Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3.
15 Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963,
Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: „Résines
Alkydes-Polyesters“ von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, „Alkyd
Resins“ von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York,
1961, sowie „Alkyd Resin Technology“ von T. C. Patton, Interscience
20 Publishers, 1962, beschrieben.

3. Polyurethane, wie sie in den Patentschriften EP-A-0 708 788, DE-A-44 01
544 oder DE-A-195 34 361 beschrieben werden.
- 25 Weitere Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Oligomere c) sind oligomere
Polyole, welche aus oligomeren Zwischenprodukten, die durch
Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen
gewonnen werden, durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung er-
hältlich sind; Beispiele geeigneter cyclischer Monoolefine sind Cyclobuten, Cy-
30 clopenten, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclohepten, Norbonen oder 7-
Oxonorbonen; Beispiele geeigneter acyclischer Monoolefine sind in

Kohlenwasserstoffgemischen enthalten, die in der Erdölverarbeitung durch Cracken erhalten werden (C₅-Schnitt); Beispiele geeigneter, erfindungsgemäß zu verwendender oligomerer Polyole weisen eine Hydroxylzahl (OHZ) von 200 bis 450, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 400 bis 1000 und ein 5 massenmittleres Molekulargewicht M_w von 600 bis 1100 auf;

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender niedermolekularer Verbindungen c) sind verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere 10 Diethyloctandiole, sowie Cyclohexandimethanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol, Trimethylopropan oder Pentaerythrit.

Von den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Polyolen 15 c) sind die carboxylgruppenfreien Polyacrylate und Polymethacrylate, welche vorstehend unter der Ziffer 1.1 beschrieben werden, von ganz besonderem Vorteil und werden deshalb ganz besonders bevorzugt verwendet.

Die erfindungsgemäßen Pulverklarlacke und Slurries können einen oder mehrere 20 geeignete Katalysatoren für die Aushärtung der Epoxidharze enthalten. Beispiele geeigneter Katalysatoren sind Phosphonium- und Tetraalkylammoniumsalze organischer und anorganischer Säuren, Amine, Imidazol und Imidazolderivate. Die Katalysatoren werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Epoxidgruppen enthaltenden Komponente a) 25 oder b) sowie der Carboxylgruppen enthaltenden Komponente b) oder a), verwendet.

Beispiele geeigneter Phosphoniumsalze sind Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, 30 Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid oder

Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex. Diese und andere geeignete Phosphonium-Katalysatoren werden beispielsweise in den Patentschriften US-A-3,477,990 oder der US-A-3,341,580 beschrieben.

5 Beispiele geeigneter Tetraalkylammoniumsalze sind Cetyltrimethylammonium- und Dicetyltrimethylammoniumbromid.

Beispiele geeigneter Imidazol-Katalysatoren sind 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol oder 2-Butylimidazol. Diese und weitere 10 geeignete Imidazol-Katalysatoren werden in dem belgischen Patent Nr. 756,693 beschrieben.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Pulverlacke und Slurries noch 15 Hilfsmittel und Additive enthalten. Beispiele geeigneter Hilfsmittel und Additive sind Verlaufsmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, Rieselhilfen und Entgasungsmittel wie Benzoin.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverklarlacke weist keine 20 verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den bekannten Methoden, wie sie beispielsweise in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG "Pulverlacke", 1990, beschrieben werden, durch 25 Homogenisieren und Dispergieren beispielsweise mittels eines Extruders oder Schneckenkneters. Nach ihrer Herstellung werden die erfindungsgemäßen Pulverlacke durch Vermahlen sowie gegebenenfalls durch Sichten und Sieben für die Dispergierung vorbereitet.

Der erfindungsgemäße Pulverklarlack kann indes auch als wässrige Dispersion vorliegen, welche als Komponente I den vorstehend im Detail beschriebenen erfindungsgemäßen Pulverklarlack sowie eine wässrige Komponente II enthält. 30 Hierbei handelt es sich dann um die erfindungsgemäße Slurry.

Die erfindungsgemäße Slurry enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, die Komponente I in einer Menge von 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 70, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 Gew.-%.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendende wässrige Komponente II besteht im wesentlichen aus Wasser. Sie kann indes selbst eine Dispersion darstellen, welche
 - IIa) wenigstens einen nicht-ionischen Verdicker und gegebenenfalls
- 10 IIb) Katalysatoren, Hilfsstoffe, Entschäumungsmittel, Dispersionshilfsmittel, vorzugsweise carboxyfunktionelle Dispersionshilfsmittel, Netzmittel, Antioxidantien, UV-Absorber, Radikalfänger, geringe Mengen an Lösemitteln, Verlaufsmittel, Biozide und/oder Wasserrückhaltemittel
- 15 enthält.

Erfindungsgemäß enthält die Komponente II, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,01 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 10 und insbesondere 5 bis 9 Gew.-% der Komponente IIa) sowie 0,001 bis 20, vorzugsweise 0,01 bis 15, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 und insbesondere 1 bis 9 Gew.-% der Komponente IIb).

- 25 Die geeigneten nicht-ionischen Assoziativ-Verdicker weisen die folgenden Strukturmerkmale auf:
 - Iaa) ein hydrophiles Gerüst, das eine ausreichende Wasserlöslichkeit sicherstellt und
 - 30 Iab) hydrophobe Gruppen, die zu einer assoziativen Wechselwirkung im wässrigen Medium befähigt sind.

Beispiele geeigneter hydrophober Gruppen sind langkettige Alkylreste wie Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecyl-Reste oder Alkylarylreste wie Octylphenyl- oder Nonylphenyl-Reste.

5

Beispiele geeigneter hydrophiler Gerüste sind Polyacrylate, Celluloseether oder, insbesondere, Polyurethane, welche die hydrophilen Gruppen als Polymerbausteine enthalten. Hierbei sind als hydrophile Gerüste Polyurethane besonders bevorzugt, welche Polyetherketten, vorzugsweise aus Polyethylenoxid, 10 als Bausteine enthalten.

10

Bei der Synthese solcher Polyetherpolyurethane dienen die Di- und/oder Polyisocyanate, vorzugsweise aliphatische Diisocyanate, insbesondere gegebenenfalls alkylsubstituiertes 1,6-Hexamethylendiisocyanat, zur 15 Verknüpfung der Hydroxylgruppen-terminierten Polyetherbausteinen untereinander und zur Verknüpfung der Polyetherbausteine mit den hydrophoben Endgruppenbausteinen, welche beispielsweise monofunktionelle Alkohole und/oder Amine mit den oben genannten langkettigen Alkylresten und/oder Alkylarylresten sein können.

20

Aus den Komponenten I und II kann durch Naßvermahlung oder durch Einröhren von trocken vermahlenem erfindungsgemäßem Pulverklarlack die erfindungsgemäße Slurry hergestellt werden. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

25

Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Slurry auf der Basis der Komponente I, welche erfindungsgemäß in der Komponente II dispergiert wird. Im folgenden wird dieses Verfahren als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in der bevorzugten Verfahrensweise nach der Dispergierung der Komponente I in der Komponente II vermahlen, wonach der pH-Wert auf 4,0 bis 7,0 eingestellt und die resultierende Slurry filtriert wird.

5

Erfindungsgemäß liegt die mittlere Korngröße der Komponente I in der erfindungsgemäßen Slurry zwischen 1 und 25 mikrometer, vorzugsweise unter 20 mikrometer, und insbesondere bei 3 bis 10 mikrometer. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Slurry, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 10 zwischen 15 und 50 Gew.-%.

In erfindungsgemäßer Verfahrensweise können vor oder nach der Naßvermahlung oder dem Eintragen des erfindungsgemäßen Pulverklarlacks (Komponente I) in das Wasser oder das wässrige Medium (Komponente II) bis zu 5 Gew.-%, bezogen 15 auf die Gesamtmenge der Komponenten I und II, eines Entschäumergemisches, eines Ammonium- und/oder Alkalosalzes, eines carboxyfunktionellen oder nicht-ionischen Dispergierhilfsmittels, Netzmittels und/oder Verdickergemisches sowie der anderen Additive zugesetzt werden. Vorzugsweise werden diese Additive zunächst in Wasser dispergiert, wonach in kleinen Portionen der 20 erfindungsgemäße Pulverklarlack eingerührt wird. Anschließend werden noch einmal die Additive und hiernach der erfindungsgemäße Pulverklarlack in kleinen Portionen eingerührt.

Der pH-Wert wird vorzugsweise mit Ammoniak und/oder Aminen eingestellt. 25 Hierbei kann der pH-Wert zunächst ansteigen, so daß eine stark basische Dispersion resultiert. Der pH-Wert fällt jedoch innerhalb mehrerer Stunden oder Tage wieder auf die gewünschten Werte.

Die resultierende erfindungsgemäße Slurry läßt sich als Überzug von Basislacken, 30 vorzugsweise in der Automobilindustrie, verwenden. Besonders gut geeignet ist die erfindungsgemäße Slurry für die Herstellung von Klarlacken auf

Wasserbasislacken auf der Basis von Polyester und/oder Polyurethanharzen einerseits und Aminoplastharzen andererseits.

Die erfindungsgemäße Slurry lässt sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie 5 bekannten Methoden applizieren. Insbesondere kann sie mittels Spritzverfahren aufgetragen werden. Hierbei kommen die elektrostatisch unterstützte Applikation mit Hochrotationsglocken oder die pneumatische Applikation in Betracht.

Die auf die Basislackschichten applizierten erfindungsgemäßen Slurries werden 10 regelmäßig vor dem Einbrennen abgelüftet. Dies geschieht zweckmäßigerweise zunächst bei Raumtemperatur und anschließend bei leicht erhöhter Temperatur. Im allgemeinen liegt die erhöhte Temperatur bei 40 bis 70 °C, vorzugsweise 50 bis 65 °C. Das Ablüften wird für 2 bis 10 Minuten, vorzugsweise 4 bis 8 Minuten 15 bei Raumtemperatur durchgeführt. Bei erhöhter Temperatur wird nochmals während derselben Zeitspanne abgelüftet.

Das Einbrennen kann bereits bei Temperaturen von 130 °C durchgeführt werden. Es kommen aber auch Einbrenntemperaturen von 130 bis 180 °C, insbesondere 135 bis 155 °C in Betracht.

20 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schichtdicken von 30 bis 50, insbesondere 35 bis 45 mikrometer, erreicht werden. Klarlacke mit vergleichbarer Qualität konnten bisher nach dem Stand der Technik nur unter Verwendung von Pulverklarlacken und nur in Schichtdicken von 65 bis 80 mikrometer hergestellt 25 werden. Der besondere Vorteil der Klarlacke, welche in erfindungsgemäßer Verfahrensweise aus den erfindungsgemäßen Slurries hergestellt worden sind, liegt darin, daß ihre Anätzbeständigkeit gegenüber Wasser, Baumharz und Schwefelsäure verbessert, ihre Vergilbungsneigung signifikant reduziert und ihre Haftung auf den Basislackschichten erheblich verbessert ist.

Beispiel 1 und Vergleichsversuch V1**1. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen****5 1.1 Die Herstellung eines glycidylgruppenhaltigen Acrylatharzes als
Bindemittel a)**

21,1 Teile Xylol wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 130 °C erwärmt. Zu dieser Vorlage wurden bei 130 °C innerhalb vier Stunden 10 über zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 4,5 Teilen TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 4,86 Teilen Xylol, und die Monomerenmischung, bestehend aus 10,78 Teilen Methylmethacrylat, 25,5 Teilen n-Butylmethacrylat, 17,39 Teilen Styrol und 23,95 Teilen Glycidylmethacrylat zudosiert. Anschließend wurde die resultierende Mischung auf 180 °C erwärmt, und im Vakuum wurde bei unter 100 mbar das Lösemittel abgezogen. Es 15 resultierte das Acrylatharz 1.1.

**1.2 Die Herstellung eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes als
Polyol c)**

20 23,83 Teile Xylol wurden in einem geeigneten Reaktionsgefäß vorgelegt und auf 130 °C erwärmt. Zu dieser Vorlage wurden bei 130 °C binnen vier Stunden über zwei getrennte Zulaufbehälter der Initiator, bestehend aus 4,03 TBPEH (tert.-Butylperethylhexanoat) und 4,03 Teilen Xylol, und die Monomerenmischung, bestehend aus 17,45 Teilen Methylmethacrylat, 14,09 Teilen n-Butylmethacrylat, 16,78 Teilen Styrol und 18,79 Teilen Hydroxypropylmethacrylat zudosiert. 25 Hiernach wurden die beiden Zulaufbehälter mit 0,5 Teilen Xylol nachgespült. Anschließend wurde die resultierende Reaktionsmischung auf 180 °C erwärmt, und im Vakuum wurde bei 100 mbar das Lösemittel abgezogen. Es resultierte das 30 Acrylatharz 1.2.

2. Die Herstellung von Pulverklarlacken**2.1 Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlacks für den Vergleichsversuch V1**

5

73,5 Teile Acrylatharz 1.1, 17,8 Teile Dodecandicarbonsäure, 5,0 Teile lösemittelfreies Tris(alkoxycarbonylamino)triazin, 2 Teile Tinuvin 1130 (UV-Ab-
sorber der Firma Ciba-Geigy), 0,9 Teile Tinuvin 144 (Lichtstabilisator auf der
Basis eines gehinderten Amins (HALS) der Firma Ciba-Geigy), 0,4 Teile Additol
10 XL (Verlaufsmittel der Firma Hoechst AG) und 0,4 Teile Benzoin
(Entgasungsmittel) wurden innig in einem Henschel-Fluidmischer vermischt, auf
einem BUSS PLK 46 Extruder extrudiert und auf einer Hosokawa ACM 2-Mühle
vermahlen. Der Pulverklarlack wurde über einem 125 mikrometer Sieb abgesiebt.
Es resultierte der nicht erfindungsgemäße Pulverklarlack 2.1.

15

Das lösemittelfreie Tris(alkoxycarbonylamino)triazin selbst wurde erhalten,
indem man aus der käuflichen Harzlösung (51%-ig in n- Butanol von Firma
Cytec) unter Vakuum bei 50 bis 130 °C das Lösemittel abdestillierte und die
resultierende Harzschnmelze auf ein Pelletierkühlband oder in eine Kühlwanne
20 austrägt.

2. 2 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pulverklarlacks für das Beispiel 1

25 62,8 Teile des Acrylatharzes 1.1, 13,5 Teile Dodecandicarbonsäure, 5,0 Teile
lösemittelfreies Tris(alkoxycarbonylamino)triazin, 14,8 Teile Acrylatharz 1.2, 2,0
Teile Tinuvin 1130, 0,9 Teile Tinuvin 144, 0,4 Teile Additol XL 490 wurden wie
vorstehend in Ziff. 2.1 beschrieben vermischt, extrudiert, vermahlen und gesiebt.
Es resultierte der erfindungsgemäße Pulverklarlack 2. 2

30

3. Die Herstellung von Pulverklarlack-Slurries

In 400 Teile entsalztes Wasser wurden 0,6 Teile Troykyd D777 (Entschäumer der Firma Troy Chemical Company), 0,6 Teile Orotan 731K (Dispergierhilfsmittel der Firma Rohm & Haas), 0,06 Teile Surfynol TMN 6 (Netzmittel der Firma Air Products) und 16,5 Teile RM8 (nicht-ionischer Assoziativ-Verdicker auf der Basis von Polyurethanen der Firma Rohm & Haas) dispergiert. Anschließend wurden im kleinen Portionen 94 Teile des Pulverklarlacks 2.1 oder 2.2 eingerührt. Anschließend wurden noch einmal 0,6 Teile Troykyd D777, 0,6 Teile Orotan 731K, 0,06 Teile Surfynol TMN 6 und 16,5 Teile RM8 eindispergiert.

10 Anschließend wurden in kleinen Portionen weitere 94 Teile des Pulverklarlacks 2.1 oder 2.2 eingerührt.

Die resultierenden Mischungen wurden während 3,5 Stunden in einer Sandmühle gemahlen. Die anschließend gemessene durchschnittliche Teilchengröße lag bei 4 15 mikrometer. Die Pulverklarlack-Slurries wurden durch einen 50 mikrometer Filter filtriert und mit 0,05 Gew.-%, bezogen auf ihrer Gesamtmenge, Byk 345 (Verlaufsmittel der Firma Byk) versetzt.

Bei Verwendung des nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlacks 2.1 resultierte die 20 nicht erfindungsgemäße Pulverklarlack-Slurry 3.1.

Bei Verwendung des erfindungsgemäßen Pulverklarlacks 2.2 resultierte die erfindungsgemäße Pulverklarlack-Slurry 3.2.

25 **4. Die Applikation der erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry 3.2 (Beispiel 1) und der nicht erfindungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry 3.1 (Vergleichsversuch V1)**

Zur Applikation der Pulverklarlack-Slurries 3.1 und 3.2 wurde ein sogenannter 30 "integrierter Aufbau" vorbereitet, welcher nachfolgend für den Metallicfarbton Dschungelgrün beschrieben wird.

Auf mit einem handelsüblichen Elektrotauchlack kathodisch beschichteten Stahltafeln wurden mit einer Becherpistole zunächst eine Funktionsschicht aus dem Lack Ecoprime^R von BASF Coatings AG appliziert. Nach fünfminütigem 5 Ablüften bei Raumtemperatur wurde auf diese Schicht in gleicher Weise ein grüner Metallic-Wasserbasislack (Ecostar^R Dschungelgrün der Firma BASF Coatings AG) appliziert und anschließend während fünf Minuten bei 80 °C vorgetrocknet. Nach dem Kühlen der Tafeln wurden die Pulverklarlack-Slurries 3.1 und 3.2 in gleicher Weise aufgetragen. Nach zehnminütigem und Vortrocknen bei 10 40 °C werden die beschichteten Tafeln bei 145 °C eingearbeitet. Es resultieren zwei Metallic-Gesamlackierungen in dem Farbton Dschungelgrün.

Bei der Verwendung der erfundungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry 3.2 wurde die Stärke der Naßschichten so gewählt, daß nach dem Einbrennen die 15 Trockenschichtdicken der Funktionsschicht und des Metallic-Wasserbasislacks jeweils bei 15 mikrometer lagen; die Schichtdicke des erfundungsgemäßen Klarlacks lag bei 44 mikrometer (Prüftafeln 4.2; Beispiel 1).

Bei der Verwendung der nicht erfundungsgemäßen Pulverklarlack-Slurry 3.1 20 lagen die Trockenschichtdicken der Funktionsschicht und des Metallic-Wasserbasislacks ebenfalls jeweils bei 15 mikrometer; die Schichtdicke des nicht erfundungsgemäßen Klarlacks lag bei 46 mikrometer (Prüftafeln 4.1; Vergleichsversuch V1).

25 **5. Die Prüfung der Chemikalienbeständigkeit der Prüftafeln 4.2 (Beispiel 1) und der Prüftafeln 4.1 (Vergleichsversuch V1)**

Auf den Prüftafeln 4.2 und 4.1 wurden Baumharz (0,025 ml) und 1%ige 30 Schwefelsäure (0,025 ml) aufgetragen. Anschließend wurden die Prüftafeln auf einem Gradientenofen der Firma Byk während 30 Minuten thermisch belastet. Es wurde die Temperatur ermittelt, bei der eine erste Schädigung auftrat.

Bei dem Test mit Baumharz war dies bei den erfindungsgemäßen Prüftafeln 4.2 bei 59 °C (Beispiel 1) und bei den nicht erfindungsgemäßen Prüftafeln 4.1 bei 53 °C (Vergleichsbeispiel V1) der Fall.

5

Bei dem Test mit Schwefelsäure war dies bei den erfindungsgemäßen Prüftafeln 4.2 bei 52 °C (Beispiel 1) und bei den nicht erfindungsgemäßen Prüftafeln 4.1 bei 51 °C (Vergleichsversuch VI) der Fall.

10 6. Die Prüfung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der
erfindungsgemäßen Prüftafeln 4.2 (Beispiel 1) und der nicht
erfindungsgemäßen Prüftafeln 4.1 (Vergleichsversuch V1)

15 Die Tabelle gibt einen Überblick über die mechanisch-technologischen Tests und
die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle:

Mechanisch-technologische Eigenschaften der erfindungsgemäßen (4.2) und
 5 **der nicht erfindungsgemäßen (4.1) Prüftafeln**

	Testmethoden	Beispiel 1	
		Vergleichsversuch V1	
10			
	Mercedes-Benz (MB) Kugelstoß, Abschlag bei -20 °C [mm2]	7	6
15	MB Kugelstoß, Rostgrad bei -20 °C [Note 0 bis 5]	1	1
	Kratzprobe nach DBL 7399 [Note 0 bis 5]	1,5	1,5
20	Kratzprobe nach 240 Stunden Schwitzwasser- Konstantklima (SKK) [Note 0 bis 5]	1,0	2,0
	Gitterschnitt nach DIN 53151 (2 mm) [Note 0 bis 5]	0	0
25	Gitterschnitt nach 240 Stunden SKK und 24 Stunden Regeneration	0	1
	Hochdruckreinigungsbeständigkeit, Enthaftung am Ritz ^{a)} (%)	0	20
30			

[Note 0 bis 5]: 0 = bester Wert; 5 = schlechtester Wert

a) Die Prüftafeln wurden in der Mitte auf einer Länge von 10 cm mit dem für Korrosionstests gebräuchlichen Ritzstichel geritzt. Die Prüftafeln wurden dann horizontal auf dem Boden liegend mit einem marktüblichen Hochdruckreiniger mit rotierender Frontdüse und einem Druck von 230 bar mit nicht erwärmtem Leitungswasser gespritzt, wobei der Ritz in seiner Längsrichtung im Abstand von 10 cm mit der Reinigungslanze fünfmal überfahren wurde. Bei der nicht erfindungsgemäßen Prüftafel 4.1 kam es in einem Streifen mit je 1 cm Abstand zum Ritz zu kleinflächigen Enthaftungen des Klarlacks, welche ca. 20% der genannten Fläche entsprachen. Im Falle der erfindungsgemäßen Prüftafel 4.2 blieb die gesamte Tafel unbeschädigt und es kam zu keinerlei Enthaftung am Ritz.

5

10

15

Der Vergleich der erhaltenen Ergebnisse zeigt, daß der erfindungsgemäße Klarlack eine deutlich verbesserte Haftung auf dem Wasserbasislack aufwies als der herkömmliche.

Patentansprüche**1. Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries, welche**

5 a) mindestens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Bindemittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren, und

10 b) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere eine geradkettige Dicarbonsäure, und/oder einen carboxyfunktionellen Polyester als Vernetzungsmittel

oder alternativ

15 a) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens ein oligomeres oder polymeres epoxidhaltiges Vernetzungsmittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Vernetzungsmittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und/oder ein niedermolekulares epoxidhaltiges Vernetzungsmittel und

20 b) mindestens ein Carboxylgruppen enthaltendes Polymer als Bindemittel

25 enthalten, wobei beide Varianten

c) mindestens ein Polyol enthalten.

30 2. Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- a) mindestens ein epoxidhaltiges Bindemittel mit einem Gehalt von, bezogen auf das Bindemittel, 0,5 bis 40 Gew.-% an einpolymerisierten glycidylgruppenhaltigen Monomeren und
- 5 c) mindestens ein Tris(alkoxycarbonylamino)triazin und mindestens eine Polycarbonsäure, insbesondere eine geradkettige Dicarbonsäure, und/oder einen carboxyfunktionellen Polyester als Vernetzungsmittel
- 10 enthalten.
- 3. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie, bezogen auf ihren Festkörper, die wesentlichen Bestandteile a), b) und c) in den folgenden Mengen enthalten:
 - a) 55 bis 80, besonders bevorzugt 60 bis 78 und insbesondere 62 bis 75 Gew.-%,
 - 20 b) 14 bis 30, besonders bevorzugt 17 bis 25 und insbesondere 18 bis 23 Gew.-% sowie
 - c) 2 bis 22, besonders bevorzugt 4 bis 20 und insbesondere 6 bis 18 Gew.-%.
- 25 4. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole c) niedermolekulare Verbindungen, Oligomere und Polymere c) verwendet werden, welche mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei primäre und/oder sekundäre, insbesondere aber primäre, Hydroxylgruppen
- 30

aufweisen und den festen Zustand der Pulverklarlacke und der Pulverklarlack-Slurries nicht zerstören.

5. 5. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als niedermolekulare Verbindungen c) verzweigte, cyclische und/oder acyclische C₉-C₁₆-Alkane, die mit mindestens zwei Hydroxylgruppen funktionalisiert sind, insbesondere Diethyloctandiole, sowie Cyclohexandimethanol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Neopentylglykol, Trimethylolpropan oder Pentaerythrit verwendet werden.
- 10 6. 10. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Oligomere und Polymere c) lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate, Polyester, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, (Meth)Acrylatdiole, Polyharnstoffe oder oligomere Polyole verwendet werden.
- 15 7. 15. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyole c) Oligomere verwendet werden, welche durch Metathesereaktionen von acyclischen Monoolefinen und cyclischen Monoolefinen zu oligomeren Zwischenprodukten sowie deren anschließender Hydroformylierung und Hydrierung erhältlich sind.
- 20 8. 20. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymere Polyacrylate, Polyester und/oder acrylierte Polyurethane verwendet werden.
- 25 9. 25. Die Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries nach Anspruch 6 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß Polyacrylate verwendet werden, welche herstellbar sind indem (a1) 10 bis 92, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%,
- 30

eines Alkyl- oder Cycloalkylmethacrylats mit 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 13 Kohlenstoffatomen im Alkyl- oder Cycloalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a2) 8 bis 60, vorzugsweise 12,5 bis 50,0 Gew.-%, eines Hydroxyalkylacrylats oder eines Hydroxyalkylmethacrylats mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest oder Mischungen aus solchen Monomeren, (a3) 0 bis 5, vorzugsweise 0,7 bis 3 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Mischungen aus diesen Monomeren und (a4) 0 bis 50, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, von von (a1), (a2) und (a3) verschiedenen, mit (a1), (a2) und (a3) copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Mischungen aus solchen Monomeren co-polymerisiert werden.

10

15

10. Verwendung der Pulverklarlacke und Pulverklarlack-Slurries gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 für die Herstellung von Klarlacken, insbesondere für die Automobilierstlackierung.

11. Klarlacke, hergestellt aus den Pulverklarlacken und Pulverklarlack-Slurries gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/05891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D133/14 C09D5/03 C09D5/02 // (C09D133/14, 161:32)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
P, A	WO 99 15598 A (WOLTERING JOACHIM ;BAUMGART HUBERT (DE); BASF COATINGS AG (DE); SC) 1 April 1999 (1999-04-01) claims	1-11
P, A	WO 99 15593 A (WOLTERING JOACHIM ;BAUMGART HUBERT (DE); BASF COATINGS AG (DE); SC) 1 April 1999 (1999-04-01) claims	1-11

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 January 2000

Date of mailing of the international search report

10/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members			International Application No	
			PCT/EP 99/05891	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9915598	A 01-04-1999	DE 19744561 A DE 19832106 A AU 9265798 A AU 9740198 A WO 9915593 A DE 19832107 A	01-04-1999 20-01-2000 12-04-1999 12-04-1999 01-04-1900 20-01-2000	
WO 9915593	A 01-04-1999	DE 19744561 A DE 19832107 A AU 9265798 A AU 9740198 A WO 9915598 A DE 19832106 A	01-04-1999 20-01-2000 12-04-1999 12-04-1999 01-04-1999 20-01-2000	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05891

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D133/14 C09D5/03 C09D5/02 // (C09D133/14, 161:32)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr
P, A	WO 99 15598 A (WOLTERING JOACHIM ; BAUMGART HUBERT (DE); BASF COATINGS AG (DE); SC) 1. April 1999 (1999-04-01) Ansprüche	1-11
P, A	WO 99 15593 A (WOLTERING JOACHIM ; BAUMGART HUBERT (DE); BASF COATINGS AG (DE); SC) 1. April 1999 (1999-04-01) Ansprüche	1-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipes oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"d" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

31. Januar 2000

10/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde

Europäisches Patentamt, P B 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/05891

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9915598 A	01-04-1999	DE	19744561 A	01-04-1999
		DE	19832106 A	20-01-2000
		AU	9265798 A	12-04-1999
		AU	9740198 A	12-04-1999
		WO	9915593 A	01-04-1900
		DE	19832107 A	20-01-2000
WO 9915593 A	01-04-1999	DE	19744561 A	01-04-1999
		DE	19832107 A	20-01-2000
		AU	9265798 A	12-04-1999
		AU	9740198 A	12-04-1999
		WO	9915598 A	01-04-1999
		DE	19832106 A	20-01-2000